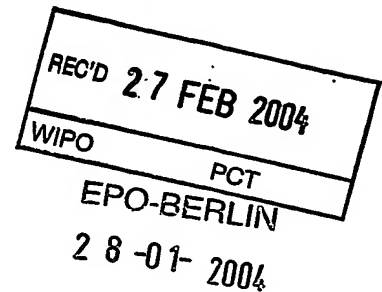


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 61 804.6

Anmeldetag:

19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

Argolinz Melamin GmbH, Linz/AT

Bezeichnung:

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung
von veretherten Melaminharzkondensaten,
Melaminharzkondensate und deren Verwendung

IPC:

C 08 G, C 08 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Beschreibung

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten, Melaminharzkondensate und deren

5 Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Direktsyntheseverfahren für veretherte Melaminharzkondensate nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, eine Verwendung der Melaminharzkondensate nach
10 Anspruch 21 und Melaminharzkondensate nach Anspruch 22.

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten sind bekannt.

Nach DE-OS 25 16 349 und der US-A 4,425,466 lassen sich
15 veretherte Methylolaminotriazine durch Umsetzung von Aminotriazinen mit Formaldehyd und Alkoholen in Gegenwart von starken organischen Säuren bei 80 bis 130°C herstellen. Der Einsatz von Ionenaustauschern bei der Direktherstellung veretherter Formaldehydharze wird in der BE-A 623 888
20 beschrieben. Der Nachteil bei diesen bekannten Verfahren besteht darin, dass sich nach diesen Verfahren keine höherkondensierten Melaminharzether herstellen lassen und die gebildeten Melaminharzether noch an die Triazinringe der Melaminharzkondensate gebundene Hydroxymethylenaminogruppen
25 und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- Gruppen enthalten, was bei der Aushärtung zur Abspaltung von Formaldehyd und Bildung von Mikrorissen in den Formstoffen und Beschichtungen führt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Direktsyntheseverfahren
30 zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten zu schaffen, wobei die Melaminharzkondensate mittlere Molmassen von 500 bis 50000 aufweisen und die Melaminharzkondensate frei von an den Triazinringe gebundenen

Hydroxymethylenaminogruppen und die Triazinringe verknüpfenden $\text{-NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-}$ -Gruppen sind.

Die Aufgabe wird durch ein Direktsyntheseverfahren gelöst,

5 bei dem

a) in einem ersten Reaktionsschritt ein verethertes Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt wird,

10 b) das veretherte Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor, während und/oder nach dem Aufkonzentrieren $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ -Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden,

15 c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat in einem Mischer, insbesondere einem Knetter umgesetzt wird.

20 In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das veretherte Melaminharzkondensat nach dem zweiten Reaktionsschritt ausgetragen und granuliert.

25 Mit Vorteil wird im ersten Reaktionsschritt Methanol als Alkohol verwendet. Es gibt vorteilhafterweise zwei Möglichkeiten, die Methylolierung und die Veretherung durchzuführen.

30 Einmal werden die Methylolierung und die Veretherung hintereinander ausgeführt, zum anderen werden die Methylolierung und die Veretherung gleichzeitig ausgeführt.

Bei der ersten Möglichkeit wird z.B. das Melamin durch Zugabe einer Formaldehydkomponente, wie beispielsweise Formaldehyd oder eine Mischung aus Formaldehyd und Methanol, bei einem

bevorzugten pH-Wert von etwa 7 bis 9 zuerst methyloliert und das so erhaltene Methylolmelamin anschließend unter sauren Bedingungen mit einem Alkohol, bevorzugt Methanol, verethert. Die Veretherung findet dabei bevorzugt bei Temperaturen
5 zwischen 70 und 160°C, Drücken zwischen 1,3 bis 20 bar und einem bevorzugten pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 statt. Die Reaktionszeit kann zwischen wenigen Sekunden bis 1 Stunde variiert werden, typischerweise beträgt sie 5 bis 40 Minuten. Damit ist kontinuierliche und / oder diskontinuierliche
10 Fahrweise möglich.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass im ersten Reaktionsschritt die Methylolierung und die Veretherung gleichzeitig stattfinden. Der für die Veretherung eingesetzte
15 Alkohol ist z.B. Methanol. Dabei wird z.B. durch Eintragen von Melamin in Methanol oder Mischungen aus 5 bis 95 Massen-% Methanol und 95 bis 5 Massen-% C₄-C₈-Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur zwischen 30 und 95°C eine 10 bis 60 Massen-% Melamin enthaltende Dispersion hergestellt. Nach Einstellung
20 eines pH-Wertes von 5,5 bis 6,5 wird als eine Formaldehydkomponente eine wässrige Formaldehydlösung mit einer Formaldehydkonzentration von 35 bis 55 Massen-% und / oder p-Formaldehyd zudosiert. Die Formaldehydlösung kann bis zu 15 Massen-% Methanol enthalten. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Reaktionstemperatur zwischen 70°C und 110°C, einem Druck zwischen 1,3 und 5 bar und einer Reaktionszeit von 5 bis 40 Minuten zu veretherten Melaminvorkondensaten umgesetzt. Die so erhaltene alkoholische Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensates wird auf 40 bis 60 °C
30 abgekühlt.

Vorteilhafterweise liegt das Molverhältnis Melamin / Formaldehyd zwischen 1: 2 und 1:4. Das Molverhältnis Melamin / Methanol liegt vorteilhafterweise zwischen 1:10 und 1:20.
35 Diese Molverhältnisse gelten für beide Möglichkeiten der Durchführung des ersten Reaktionsschrittes.

Besonders geeignete C₄-C₈-Kohlenwasserstoffe zur Dispergierung von Melamin in Mischungen aus 5 bis 95 Massen-% Methanol und 95 bis 5 Massen-% C₄-C₈-Kohlenwasserstoffe im ersten Reaktionsschritt sind: Isobutan, Pentan, Heptan und /
5 oder Isooktan.

Im ersten Reaktionsschritt einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 35 Massen-% Formaldehyd, 15 Massen-%
10 Methanol und 50 Massen-% Wasser eingesetzt. Alternativ kann im ersten Reaktionsschritt auch eine Mischung aus 50 Massen-% Formaldehyd und 50 Massen-% Wasser eingesetzt werden.

Als Formaldehydkomponente kann im ersten Reaktionsschritt
15 auch Paraformaldehyd eingesetzt werden.

Die im ersten Reaktionsschritt bevorzugte Reaktionstemperatur liegt im Bereich zwischen 70°C und 160°C, besonders bevorzugt zwischen 95 bis 100°C.

20 Eine bevorzugte Ausführungsform des ersten Reaktionsschritts besteht darin, dass die Reaktion in Gegenwart von sauren oder in Gegenwart eines Gemisches aus sauren und basischen Ionenaustauschern erfolgt. Geeignete Ionenaustauscher sind beispielsweise Ionenaustauscher auf Basis von
25 chlormethylierten und mit Trimethylolamin aminierten Styren-Divinylbenzen-Copolymeren oder auf Basis von sulfonierten Styren-Divinylbenzen-Copolymeren.

Die im ersten Reaktionsschritt erhaltene alkoholische, bevorzugt methanolische Melaminharzvorkondensat-Lösung wird
30 anschließend mindestens einem Verdampfungsschritt unterzogen und dabei aufkonzentriert.

Bevorzugt werden zwei Verdampfungsschritte durchgeführt. Beispielsweise wird das veretherte Melaminharzvorkondensat
35 nach Einstellung eines pH-Wertes von weniger als 10 in einer

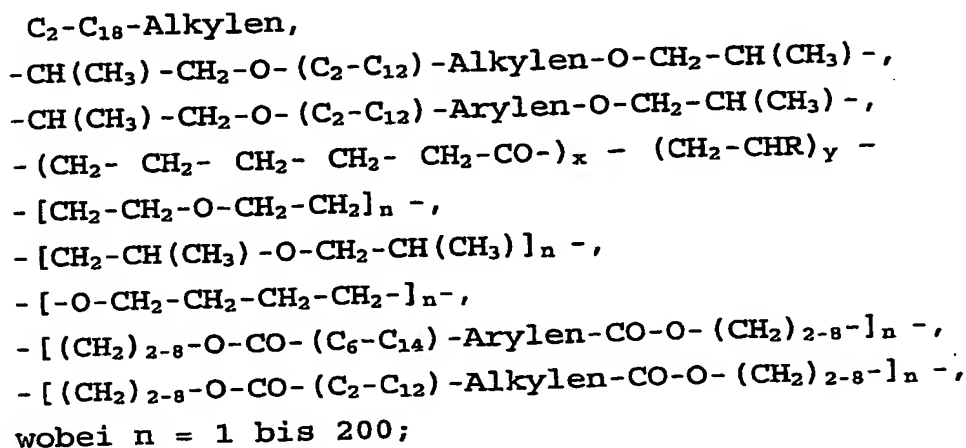
ersten Verdampferstufe zur Abtrennung des Wasser-Methanol-Gemischs bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C und bei einem Druck zwischen 0,2 und 1 bar bis zu einem Feststoffanteil an verethertem Melaminharzvorkondensat von 65 Massen-% bis 85 Massen-% eingeengt und in einer zweiten Verdampferstufe zur Erzielung eines Feststoffanteils an verethertem Melaminharzvorkondensat von 95 bis 99 Massen-% bei 60 bis 120°C und 0,1 bis 1 bar eingeengt.

Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heisst vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heisst vor dem zweiten Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat C₄-C₁₈ - Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden. Dabei betragen die Molmassen der Diole bevorzugt 62 bis 20000.

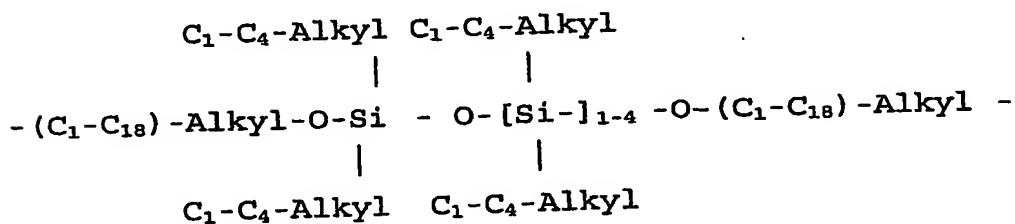
Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heisst vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heisst vor dem zweiten Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

Das Verhältnis der Ethergruppen des Melaminvorkondensates / Hydroxygruppen der zugesetzten C₄-C₁₈ Alkohole und/oder Diole kann z.B. zwischen 1:0,5 und 1:0,1 liegen. Beispiele für geeignete C₄-C₁₈ Alkohole sind Butanol, Ethylhexylalkohol, Dodecylalkohol und Stearylalkohol.

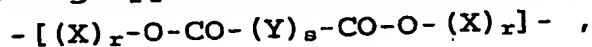
Die zugesetzten Diole sind bevorzugt Diole, bei denen der Substituent R eine der folgenden Strukturen aufweist:



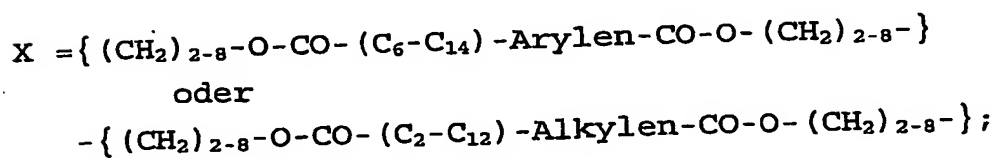
-Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



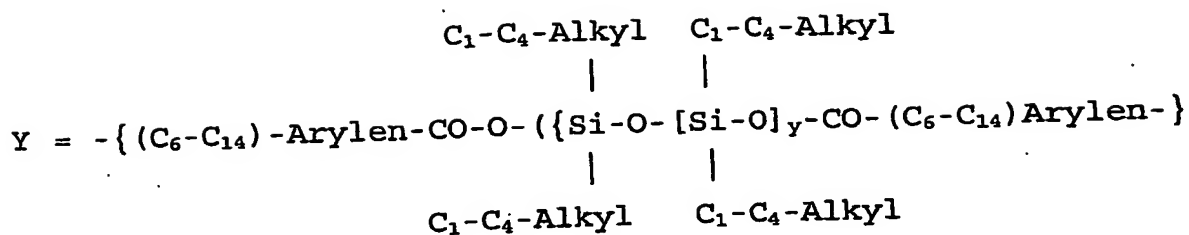
-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs



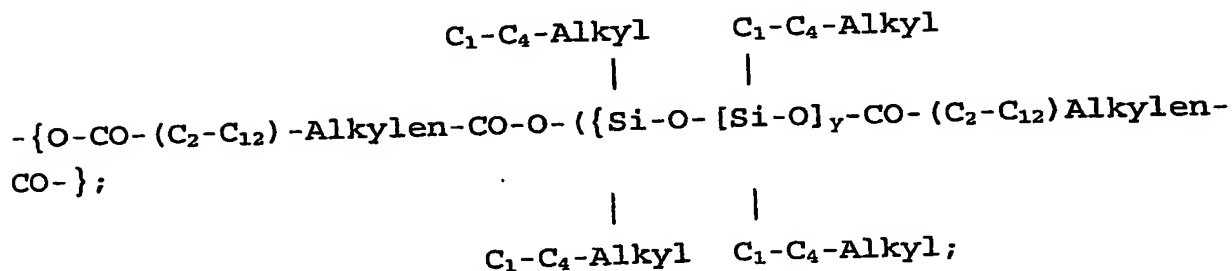
bei denen



7

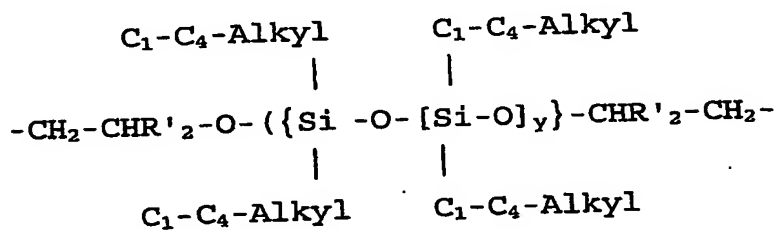


oder



wobei $r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R'_2 = H$; $C_1-C_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- (C_2-C_4) alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2-C_8 -Diolen vom Typ

-(C_2-C_8)Alkylen-O- (C_6-C_{18}) -Arylen-O- (C_2-C_8) -Alkylen-Sequenzen; bedeuten.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_1\text{-OH}$, wobei $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkylen bedeuten, sind Ethylenglykol, Butandiol, Oktandiol, Dodekandiol und Oktadekandiol.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_2\text{-OH}$, wobei

- 5 $\text{R}_2 = -[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2]_n-$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polyethylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_3\text{-OH}$, wobei

- $\text{R}_3 = -[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)]_n-$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polypropylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

- 10 Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei

$\text{R}_4 = -[\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]_n-$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_5\text{-OH}$, wobei

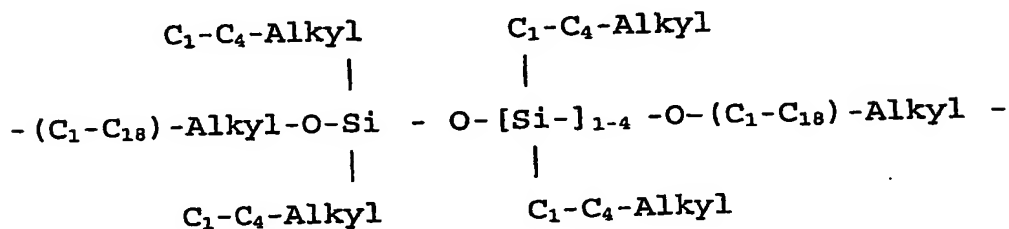
- 15 $\text{R}_5 = -[(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-}(\text{C}_6\text{-C}_{14})\text{-Arylen-CO-O-}(\text{CH}_2)_{2-8}]_n-$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Als Ester
20 wird Bis(hydroxyethyl)terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_6\text{-OH}$, wobei

- $\text{R}_6 = -[(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-}(\text{C}_2\text{-C}_{12})\text{-Alkylen-CO-O-}(\text{CH}_2)_{2-8}]_n$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren
25 wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol.

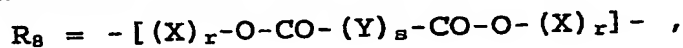
Beispiele für Diole vom Typ HO-R₇-OH, wobei

R₇ = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

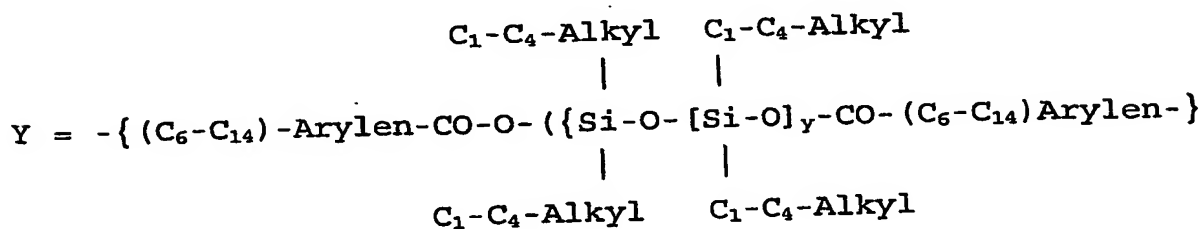
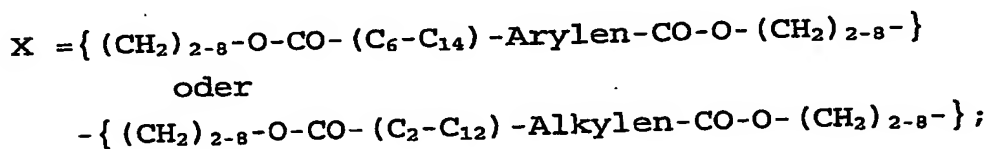


bedeuteten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoktyl)tetraethyldisiloxan.

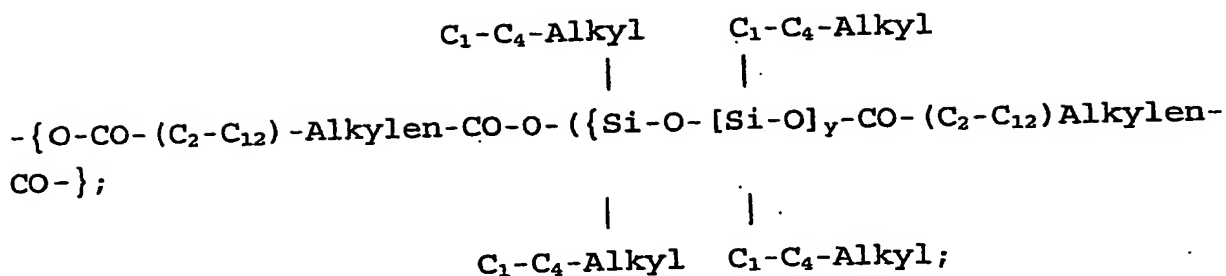
Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diole vom Typ HO-R₈-OH, wobei



bei denen

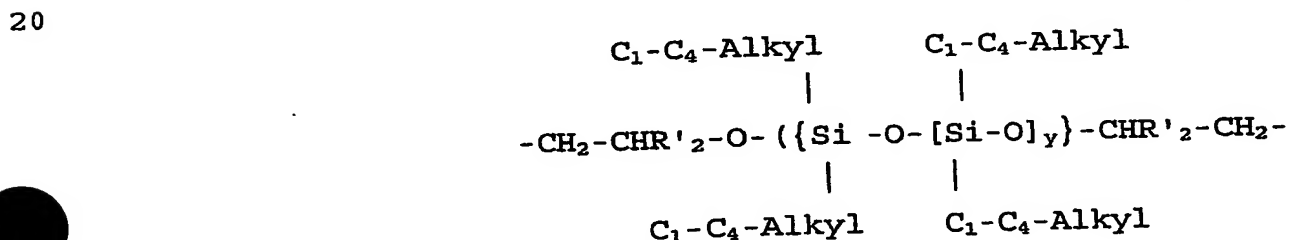


oder



wobei $r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten,
 sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis
 10 aromatischer $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen-dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure
 oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatische $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -
 Alkylendicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder
 Pimelinsäure. Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol,
 Neopentylglykol oder Hexandiol und Siloxanen wie
 15 Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole
 HO- R_9 -OH, bei denen R_9 Polyethersequenzen des Typs



wobei $\text{R}'_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten; sind
 Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie
 Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und
 30 Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des
 Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-bis(hydroxy-($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alkylenamino)-1,3,5-triazin

sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoetherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈ Diolen vom Typ

- 5 Bis(hydroxy-(C₂-C₈) - Alkylen-O-) (C₆-C₁₈)-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxid-addukte an Diphenylolpropan.

- 10 Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können beim Direktsyntheseverfahren ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit oder deren Mischungen mit zweiwertigen Alkoholen eingesetzt werden.

- 15 Erfolgt der Zusatz von C₄-C₁₈-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH vor der ersten Verdampferstufe und/oder vor der zweiten Verdampferstufe, so werden zur Homogenisierung der Komponenten vor den Verdampferstufen Mischstrecken installiert.

- 25 In einem zweiten Reaktionsschritt wird das mit Alkoholen und/oder Diolen versetzte Melaminharzvorkondensat in einem Knetter umgesetzt. Bevorzugt handelt es sich dabei um einen kontinuierlichen Knetter. Die Reaktionszeit im Knetter beträgt etwa 2 bis 12 min, die Reaktionstemperatur beträgt etwa 180 bis 250°C. Im Knetter erfolgt die Entfernung nicht umgesetzter Reaktanden unter Entgasung, das veretherte Melaminharzkondensat wird anschließend bevorzugt ausgetragen und granuliert.

- 30 Dabei ist es möglich, in den kontinuierlichen Knetter zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere,

modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere,
Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder
Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf
die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-
5 Absorber und/oder Hilfsstoffe zuzugeben.

Als kontinuierliche Knetter können im zweiten Reaktionsschritt
Doppelschneckenextruder eingesetzt werden, die sowohl nach
der Einzugszone als auch nach der Reaktionszone
10 Entgasungszonen besitzen. Solche Doppelschneckenextruder
können ein Verhältnis $L/D = 32-48$ mit gleichläufiger
Schneckenanordnung aufweisen.

Grundsätzlich sind als Knetter auch andere, sich mindestens
15 teilweise selbst reinigende, kontinuierlich arbeitende, für
die Verarbeitung hochviskoser Medien geeignete Maschinen mit
Vakuumentgasung verwendbar (z.B. Buss co Knetter,
Einschneckenextruder, Extruder in Kaskadenanordnung, Ein-
oder Zweiwellenknetmaschinen des Typs LIST ORP; CRP,
20 Discotherm etc.).

Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit
einer Zahnradpumpe in einen Schmelzefilter gefördert werden.
Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in
Granulatoren oder in Pastillierungsanlagen durch Dosierung
der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein
kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der
abgelegten Pastillen erfolgen.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die beim
30 Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter
dosiert werden können, sind: Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, Bariumsulfat,
Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl,
Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Gesteinsmehl,
Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle,
35 wie Erdnusschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden
als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit,

- Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit,
 5 Borfluorphlogopite und/ oder synthetische Smectite.

- Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern,
 10 insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden.

- 15 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacryl-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder
 20 Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

- Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind C_2 - C_{20} -Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus
 25 Maleinsäureanhydrid und C_8 - C_{20} -Vinylaromaten.

- Beispiele für die C_2 - C_{20} -Olefin-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-
 30 1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C_8 - C_{20} -Vinylaromaten-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind

Styren, α -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

- Beispiele für modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.
- 10 Besonders geeignet sind modifizierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C_2 - C_{20} -Olefinen bzw. C_8 - C_{20} -Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C_1 - C_{18} -Monoalkylaminen, C_6 - C_{18} -aromatischen
- 15 Monoaminen, C_2 - C_{18} -Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C_2 - C_4 -alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C_2 - C_4 -alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis der Anhydridgruppen am Copolymeren zu Ammoniak, Aminogruppen
- 20 C_1 - C_{18} -Monoalkylamine, C_6 - C_{18} -aromatische Monoamine, C_2 - C_{18} -Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly(C_2 - C_4 -alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C_2 - C_4 -alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.
- Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat oder
- 30 Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C_8 - C_{20} -Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure,
- 35 Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6 , Polyamid-11 , Polyamid-12, Polyaminoamide aus
5 Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter
10 dosiert werden können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol.
15 Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter
20 dosiert werden können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglykole als Diolkomponenten mit Molmassen von 200
25 bis 30000.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate
30 und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat

und/oder Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Direktsyntheseverfahrens besteht darin, dass die Molmasse der veretherten Melaminharzkondensate durch den Zusatz von C₄-C₁₈-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH gezielt geregelt werden kann. Ohne Zusatz von C₄-C₁₈-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH erfolgt die Molmassenvergrößerung in den veretherten Melaminharzkondensaten über die darin enthaltenen Azomethingruppen unkontrolliert. Die Reglerfunktion der zugesetzten C₄-C₁₈- Alkohole und/oder Diole vom Typ HO-R-OH besteht darin, dass deren Hydroxygruppen die in den veretherten Melaminharzkondensaten enthaltenen Azomethingruppen desaktivieren. Werden Diole zugesetzt, so erfolgt die Desaktivierung unter gleichzeitiger Verknüpfung von zwei Melaminharz-Clustern.

Die erfindungsgemäß hergestellten veretherten Melaminharzkondensate haben mittlere Molmassen von 500 bis 50000.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäß hergestellten veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500, besonders bevorzugt von 800 bis 1500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate sind bevorzugt zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern, geeignet.

Der besondere Vorteil der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000 besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviskosität gegenüber üblichen Triazinderivatvorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-
5 Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und Flexibilität der daraus hergestellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

10 Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushärtung der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate während der Ausformung der Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedrigmolekularen Aminoplast-Vorkondensaten
15 drastisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den veretherten Melaminharzkondensaten bei kurzen Taktzeiten rissfreie Erzeugnisse herstellen.

Bevorzugte Einsatzgebiete der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten
20 Melaminharzkondensate sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

Die nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate, insofern sie keine
25 Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Massen-% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder
30 Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate gegenüber

üblichen Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viskosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufseigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder
5 Schaumherstellung.

Die Aufgabe wird auch durch Melaminharzerzeugnisse gelöst, die unter Verwendung der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate hergestellt werden.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert.

Beispiel 1

In einem Rührautoklaven wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6 in
15 den Rührautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 10 kg Formaldehyd, 2,7 kg Methanol und 16,6 kg Wasser, die auf 90°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 5 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 21,0 kg Butanol in einen ersten
25 Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 75 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 10 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

30

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und

bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 95 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 5 Massen-% besitzt.

- 5 Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasung nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl 150 min⁻¹. dosiert, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min, werden flüchtige Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

- Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 800 und einen Anteil an
- 15 Butoxygruppen von 4,1 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

20 Beispiel 2

- In einem Rührautoklav wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6,1 in den Rührautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus
- 25 8,6 kg Formaldehyd und 8,6 kg Wasser, die auf 92°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 6 min umgesetzt. Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von
- 30 9,2 eingestellt und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten

Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 78 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

- 5 Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einer Mischstrecke mit 0,8 kg Simulsol BPLE (Oligoethylenglykolether von Bisphenol A) gemischt, in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 98 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 2 Massen-% besitzt.

- 15 Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugsstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl 150 min⁻¹, dosiert, das Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

- 25 Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 10000. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

Beispiel 3

- 30 In einem Rührautoklaven wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 5,9 in

den Rührautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 8,6 kg Formaldehyd, 3,5 kg Methanol und 9,9 kg Wasser, die auf 90°C vortemperierte ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 10 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 21,0 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 82°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 76 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 8 Massen-% besitzt, eingeeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeeengt, die einen Feststoffanteil von 96 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 4,5 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in einer Mischstrecke mit 5,0 kg Polyethylenglykol (Molmasse 800) gemischt in den Einzugsstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl 150 min⁻¹, dosiert, das Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,1 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 20000 und einen Anteil an Butoxygruppen von weniger als 0,5 Massen-%. An die

5 Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

Beispiel 4

10 In einem 10 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 1,0 kg Melamin in 3,6 kg Methanol bei 98°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6 in den Rührautoklav als Formaldehydkomponente 0,84 kg p-

15 Formaldehyd dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C bis zum Erreichen einer klaren Lösung bei dieser Temperatur weiter gerührt.

20 Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 2,0 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 79 Massen-% und einen Gehalt an Butanol

25 von 7 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen

Feststoffanteil von 96 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 3,4 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasung nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl 150 min⁻¹, dosiert. und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden flüchtige Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 4200 und einen Anteil an Butoxygruppen von 3,8 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH₂-O-CH₂-NH- Gruppen können im IR-Spektrum nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 5

In einem 100 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 99°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6,1 in den Rührautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 8,6 kg Formaldehyd und 8,6 kg Wasser, die auf 92°C vortemperiert ist; unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 90°C und einer Reaktionszeit von 15 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9,0 eingestellt und das im

Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 10 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 80 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 3,4 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einer Mischstrecke mit 2,0 kg Bis(hydroxyethyl)terephthalat gemischt, in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 98,5 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 1.5 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugsstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone und nach der Reaktionszone vor der Seitenstromdosiereinrichtung, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl von 150 min⁻¹, dosiert, das Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgas, über die Seitenstromdosiereinrichtung 4 Massen-% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 6 Massen-%, jeweils bezogen auf eingesetztes Melamin, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) in die Schmelze dosiert, homogenisiert und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

Beispiel 6

Der modifizierte gefüllte Melaminharzether nach Beispiel 5 wird auf einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,07 mm fein vermahlen und zur Herstellung von Prepregs durch Bepulverung von Cellulosevliesen (120 g/m² Lenzing AG, Österreich) und nachfolgender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 160°C eingesetzt. Der Harzauftrag auf die hergestellten Cellulosevliesprepregs beträgt ca. 45 Massen-%.

- 10 Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profils werden drei Prepregs und ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 160°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die
- 15 Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 185°C erhöht und 12 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5.8 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,1% und eine Schlagzähigkeit von 11,8

25 kJ/m².

Auch wenn in den Beispielen die erste Verfahrensstufe in diskontinuierlicher Weise erfolgte, so kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in einer kontinuierlichen

Anlage mit einem entsprechend kontinuierlich arbeitenden Reaktor betrieben werden.

Als Verdampfer können Fallfilmverdampfer, Rotationsverdampfer
5 oder auch andere Verdampferbauarten eingesetzt werden.

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von dem
10 erfindungsgemäßen Direktsyntheseverfahren, der Verwendung von Melaminharzerzeugnissen und den Melaminharzerzeugnissen auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

Patentansprüche

1. Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten
5 Melaminharzkondensaten mit mittleren Molmassen von 500 bis
50000, wobei die Melaminharzkondensate frei von an die
Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundenen
Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfenden
-NH-CH₂-O-CH₂-NH- -Gruppen sind,
dadurch gekennzeichnet, dass
- a) im ersten Reaktionsschritt ein verethertes
Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt
wird,
- b) das veretherte Melaminharzvorkondensat in alkoholischer
15 Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt
aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor,
während und/oder nach dem Aufkonzentrieren C₄ -C₁₈ -Alkohole,
Diöle vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der
Basis von Erythrit zugesetzt werden,
- c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte
Melaminharzvorkondensat mit einem Mischer, insbesondere einem
Kneter umgesetzt wird.
2. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, dadurch
25 gekennzeichnet, dass das veretherte Melaminharzkondensat
nach dem zweiten Reaktionsschritt ausgetragen und granuliert
wird.
3. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
30 gekennzeichnet, dass der Alkohol im ersten
Reaktionsschritt Methanol ist.

4. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Reaktionsschritt die Methylierung des Melamins mit einer anschließender Veretherung stattfindet.

5

5. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Verfahrensschritt Formaldehyd als Formalinlösung in variabler Konzentration und / oder Paraformaldehyd verwendet wird.

10

5. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Methylierung bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 und die Veretherung bei einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 erfolgt.

15

6. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet dass im ersten Reaktionsschritt die Methylierung und die Veretherung gleichzeitig erfolgen.

20 7. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt bei einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 erfolgt.

8. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
25 der erste Reaktionsschritt in Gegenwart von sauren oder einer Mischung von sauren und basischen Ionenaustauschern erfolgt.

9. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der
30 vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Reaktionsschritt eine Reaktionstemperatur von 70 bis 160°C, insbesondere zwischen 95 und 100 °C eingestellt wird.

10. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd zwischen 1 : 2,0 und 1 : 4,0 durchgeführt wird.

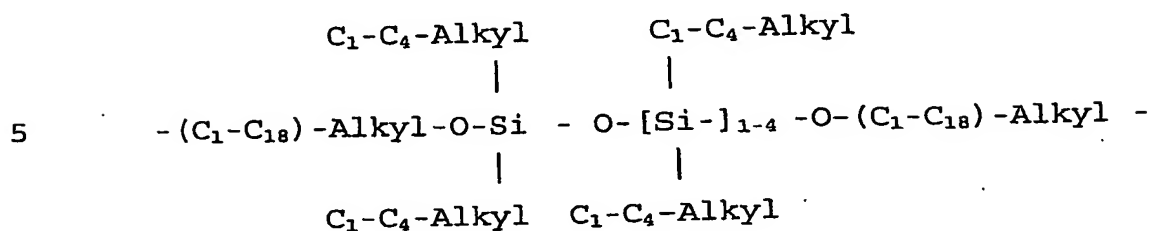
11. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Verdampfung erhaltene aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat eine Konzentration von 95 bis 99 Gew-% aufweist.

12. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung der niedermolekularen Komponenten zweistufig erfolgt.

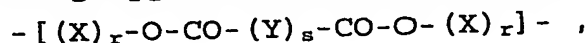
13. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Diol vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 oder eine Mischung von mindestens zwei Diolen vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 eingesetzt werden, wobei der Substituent R eine der folgendem Strukturen aufweisen kann

C₂-C₁₈-Alkylen,
 -CH(CH₃)-CH₂-O-(C₂-C₁₂)-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -CH(CH₃)-CH₂-O-(C₂-C₁₂)-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CO-)_x-(CH₂-CHR)_y-
 -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-,
 -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-,
 -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₆-C₁₄)-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-(C₂-C₁₂)-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,
 wobei n = 1 bis 200; x = 5 bis 15;

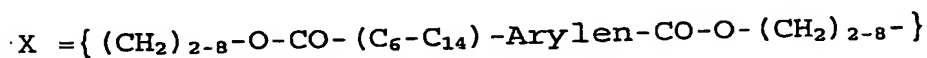
-Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



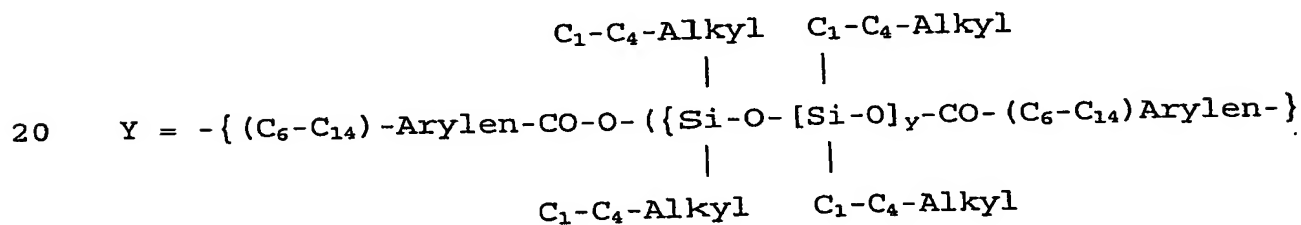
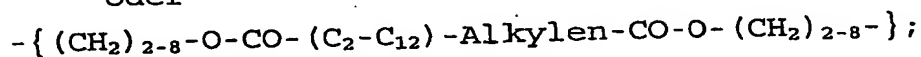
-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs



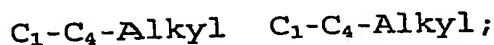
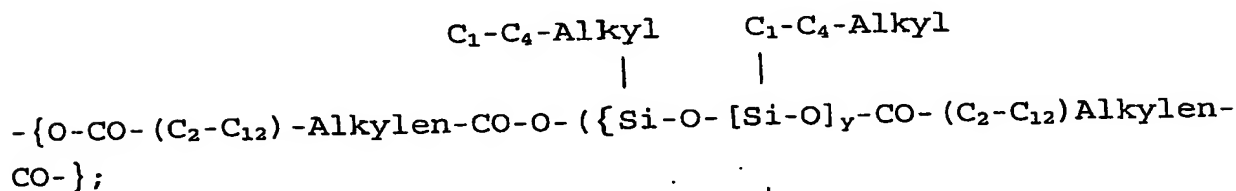
bei denen



oder

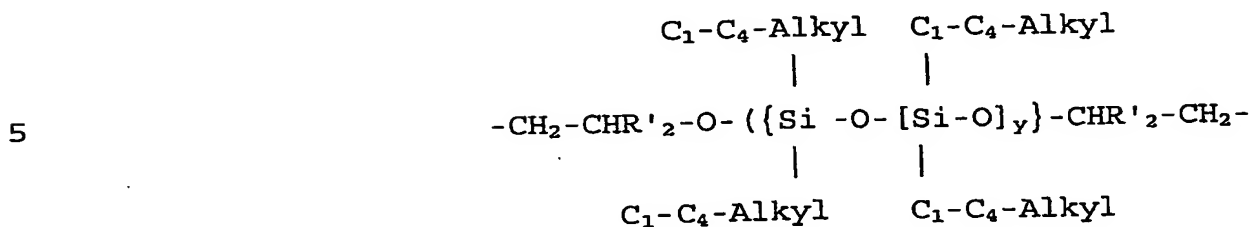


oder



wobei $r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R'_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

10

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-($\text{C}_2\text{-C}_4$)alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

15

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

-($\text{C}_2\text{-C}_8$)Alkylen-O-($\text{C}_6\text{-C}_{18}$)-Arylen-O-($\text{C}_2\text{-C}_8$)-Alkylen-Sequenzen

bedeutet.

20

14. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die veretherten Melaminharz kondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren sind.

25

15. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heisst vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heisst vor dem zweiten Reaktionsschritt dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

30

16. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Knetter als ein sich mindestens teilweise selbst reinigender, kontinuierlich arbeitender Extruder mit Vakuumentgasung ausgebildet ist.
17. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Knetter ein Doppelschneckenextruder mit Entgasungszonen verwendet wird.
18. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im kontinuierlichen Knetter zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe eingearbeitet werden.
19. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt in einem Rührkessel oder einem kontinuierlichen Reaktor ausgeführt wird.
20. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird.
21. Verwendung von veretherten Melaminharzkondensaten, hergestellt nach einem Direktsyntheseverfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Schmelzverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur

Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen, oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur

5 Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

22. Melaminharzerzeugnisse, hergestellt durch ein mit einem Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20 veretherten Melaminharzkondensat.

Zusammenfassung

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten, Melaminharzkondensate und deren

5 Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000, wobei die Melaminharzkondensate frei von an die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundenen Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfenden $\text{-NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-}$ -Gruppen sind, dadurch gekennzeichnet, dass

- 15 a) im ersten Reaktionsschritt ein verethertes Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt wird,
- b) das veretherte Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor, während und/oder nach dem Aufkonzentrieren C_4 - C_{18} -Alkohole, 20 Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden,
- c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat mit einem Mischer, insbesondere einem Knetter umgesetzt wird. Damit können Melaminharzkondensate mit 25 mittleren Molmassen von 500 bis 50000 hergestellt werden, wobei die Melaminharzkondensate frei von an den Triazinringe gebundenen Hydroxymethylenaminogruppen und die Triazinringe verknüpfenden $\text{-NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-}$ -Gruppen sind.